

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-223195

(43)Date of publication of application : 21.08.1998

(51)Int.Cl.

H01M 2/16

H01M 10/40

(21)Application number : 09-020380

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 03.02.1997

(72)Inventor : OKI SHUNSUKE
YAMASHITA MASAYA

(54) NEW BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce the cost and improve battery capacity although the using area of a separator is large by integrating a separator on the surface of at least one active material layer selected from a group of a positive electrode active material and a negative electrode active material, and using insulating material grains given a specific grain distribution.

SOLUTION: A positive electrode active material layer is formed on a current collector foil for forming an aggregate of insulating material grains functioning as a separator to obtain a positive electrode, and an aggregate layer of the insulating material grains is integrated on the surface of the positive electrode active material to obtain the separator. The insulating material grains have a grain distribution that the grain size at the 50% grain size cumulative weight is 1-3 μ m, and the grain size at the 90% grain size cumulative weight is 1-10 μ m. After the surface of the positive electrode active material layer is uniformly covered with the insulating material grains, it is crimped with a roll press, a dispersion liquid is prepared from a mixture of the insulating material grains and a binder, then the surface of the positive electrode active material layer is coated uniformly with the dispersion liquid then dried. The capacity improvement with the same volume can be expected via homogeneity.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-223195

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月21日

(51) Int. Cl.⁶
H 0 1 M 2/16
10/40

識別記号

F I
H 0 1 M 2/16
10/40

M
P
Z

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-20380

(22) 出願日 平成9年(1997) 2月3日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 大木 俊介

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 山下 昌哉

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 新規な電池

(57) 【要約】

【課題】 薄くかつ均一なセパレーターを作製し、同一
体積での電池容量が大幅に向上した電池の提供する。

【解決手段】 バインダを含む絶縁性物質粒子の集合体
を電池用セパレーターとして用いた電池であって、絶縁
性物質粒子が50%粒子径累積重量での粒子径が0.1
～3 μ m、90%粒子径累積重量での粒子径が1～10
 μ mという粒子径分布を有することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極活物質層を含む正極と、負極活物質層を含む負極と、バインダーを含む絶縁性物質粒子の集合体からなるセパレーターとを有する電池であって、前記セパレーターが該正極活物質層及び負極活物質層よりなる群から選ばれる少なくとも 1 つの活物質層表面に一体化されており、前記絶縁性物質粒子は 50% 粒子径累積重量での粒子径が 0.1~3 μm 、90% 粒子径累積重量での粒子径が 1~10 μm という粒子径分布を有することを特徴とする電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、従来よりも安価で高性能なセパレーターを具備した新規な電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の小型軽量化、多機能化、コードレス化の要求に伴い、高性能電池の開発が積極的に進められている。その電池は、使い切りタイプの一次電池と、充電により繰り返し使用が可能な二次電池に分けることができる。前者の例としては、マンガン電池、アルカリマンガン電池等が挙げられ、改良を加えられながら広範囲に普及している。後者の例としては、鉛蓄電池、ニッケル-カドミウム電池、ニッケル-水素電池等が挙げられるが、最近では特に非水系電解液を用いるリチウムイオン二次電池が、高電圧、高容量、高出力でありながら重量が軽いという特徴を持っていることにより、大きな市場を築きつつある。

【0003】このようなリチウムイオン二次電池では、一般に、金属箔の両面に正極活物質が被着された一枚の正極板、二枚のセパレーター、および金属箔の両面に負極活物質が被着された一枚の負極板を、正極板、セパレーター、負極板、セパレーターの順に重ね、且つ、負極板が外側となるようにして渦巻き状に巻くことにより単位電池層が多数捲回された電極板積層体を作製し、非水系電解液と共に円筒状の金属缶内に収納している。

【0004】前記セパレーターとしては、ポリエチレンおよびポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂製微多孔膜が用いられている。その製造は、例えば、特開平 3-105851 号公報に記載されているように、ポリオレフィン系樹脂組成物を含む熔融物をシート状に押出し成形し、ポリオレフィン系樹脂以外の物質を抽出除去した後、そのシートを延伸するという方法で行われている。

【0005】上記のような製造方法をとっていることにより、前記セパレーターは電池構成部材中で比較的価格が高いものとなっている。また電極板積層体の作製時に機械的強度が必要となるため、セパレーターの厚さをある程度以上薄くすることが難しい。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】したがって、前述のり

チウムイオン二次電池のように、正極、セパレーター、負極からなる単位電池層が多数積層または捲回されているタイプの電池では、セパレーターの使用面積が大きいため、セパレーターの価格が電池製造コストを高くしている。また、セパレーターの厚さをある程度以上薄くできないことによって、同一体積の電池缶に収納可能な単位電池層の長さが制限されるため、同一体積での電池容量の向上には限界がある。

【0007】そこで、本出願人は、絶縁性物質粒子をバインダーとともに分散媒に分散して分散液化し、これを電極上に塗布そして乾燥することによって、絶縁性物質粒子の集合体を電極上に固定してセパレーターとして機能させるようにした。前記セパレーターでは、絶縁性物質粒子間の隙間が空孔となり、その空孔中に含まれる物質中をイオンが伝導するとともに、絶縁性物質粒子の存在によって正極活物質層と負極活物質層とを電氣的に短絡させない。また、絶縁性物質粒子間の隙間はセパレーター内において三次元的に連続しているため、主に二次元方向に隙間が連続している従来のセパレーターに比べて、イオンが伝導しやすい。

【0008】上記で用いる絶縁性物質粒子において、粒子径は非常に重要であり、例えば大きすぎたり、大きすぎないものが含まれていたりすると、薄くかつ均一に塗布できず不適切なセパレーターが形成されてしまう。また、小さすぎたりすると、粒子が空中に舞いやすくなって製造上の困難が生じたり、塗布には不適切な性状のスラリーができてしまう。

【0009】本発明は、このような問題点を解決することを課題とするものであって、セパレーターの使用面積が大きくても価格を低く抑えることができ、且つ同一体積での電池容量の向上が大幅に期待できる新規な電池を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明は、正極活物質層を含む正極と、負極活物質層を含む負極と、バインダーを含む絶縁性物質粒子の集合体からなるセパレーターとを有する電池であって、前記セパレーターが該正極活物質層及び負極活物質層よりなる群から選ばれる少なくとも 1 つの活物質層表面に一体化されており、前記絶縁性物質粒子は 50% 粒子径累積重量での粒子径が 0.1~3 μm 、90% 粒子径累積重量での粒子径が 1~10 μm という粒子径分布を有することを特徴とする電池を提供するものである。

【0011】また本発明の絶縁性物質粒子径分布のより好ましい範囲は、50% 粒子径累積重量での粒子径が 0.3~2 μm 、90% 粒子径累積重量での粒子径が 2~7 μm であり、更に好ましくは、50% 粒子径累積重量での粒子径が 0.5~1 μm 、90% 粒子径累積重量での粒子径が 3~6 μm である。本発明で“50% 粒子径累積重量での粒子径”とは、細かい方の粒子から重量

を順次加算していき、その加算重量が全体の50%重量になったときの粒子径を指すものとする。“90%粒子径累積重量での粒子径”も同様な表現方法である。このような測定はレーザー回折法、遠心沈降光透過法、X線透過法(セディグラフ)、電子顕微鏡写真法等によって行うことができる。

【0012】上記絶縁性物質粒子としては、無機物の粒子であっても有機物の粒子であってもよいが、耐熱性の面から無機物が好ましい。無機物の例としては、酸化物〔例えば、 Li_2O 、 BeO 、 B_2O_3 、 Na_2O 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 P_2O_5 、 CaO 、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 ZnO 、 ZrO_2 及び TiO_2 等〕、ゼオライト〔 $\text{M}_{2/n} \cdot \text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{SiO}_2 \cdot y \text{H}_2\text{O}$ (式中、MはNa、K、Ca及びBa等の金属原子、nは金属陽イオン Mn^+ の電荷に相当する数、x及びyは SiO_2 及び H_2O のモル数であり $2 \leq x \leq 10$ 、 $2 \leq y \leq 7$)〕、窒化物〔例えば、BN、AlN、 Si_3N_4 及び Ba_3N_2 等〕、炭化ケイ素(SiC)、ジルコン(ZrSiO_4)、炭酸塩〔例えば、 MgCO_3 及び CaCO_3 等〕、硫酸塩〔例えば、 CaSO_4 及び BaSO_4 等〕及びこれらの複合体〔例えば磁器の一種であるステアタイト($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)、フォーステライト($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)及びコーージェライト($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)〕が挙げられる。

【0013】有機物の例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸エステル、フッ素樹脂(例えば、ポリテトラフルオロエチレン及びポリフッ化ビニリデン等)、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンオキサ이드樹脂、ケイ素樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエーテル樹脂(例えば、ポリエチレンオキサイド及びポリプロピレンオキサイド等)、エポキシ樹脂、アセタール樹脂、AS樹脂及びABS樹脂等の樹脂が挙げられる。

【0014】セパレータの厚みは、特に限定されないが、 $1\mu\text{m}$ ~ $100\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $10\mu\text{m}$ ~ $50\mu\text{m}$ であることがより好ましい。また絶縁性物質粒子の集合体が粒子同士を結合するバインダが含まれていることが好ましい。バインダーの例としては、ラテックス(例えば、スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス及びアクリロニトリル-ブタジエン共重合体ラテックス)、セルロース誘導体(例えば、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩)、フッ素ゴム(例えば、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオロエチレンとの共重合体)やフッ素樹脂(例えば、ポリフッ化ビニリデン及びポリテトラフルオロエチレン)が挙げられ、フッ素系のものが好ましい。

【0015】バインダーの量に関しては、バインダーの

絶縁性物質粒子に対する体積比が、 $1/500 \sim 5/3$ になる量を用いることが好ましく、 $1/500 \sim 1/2$ になる量を用いることがより好ましく、 $1/500 \sim 1/5$ になる量を用いることが更に好ましい。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の実施形態としては、非水系電解液を二次電池が挙げられ、前述したように、特にリチウムイオン二次電池が挙げられる。リチウムイオン二次電池の負極活物質としては、例えば、電気化学的にリチウムイオンをインターカレート、ディインターカレートし得る炭素質材料(コークス、グラファイト、非晶質カーボン等)、非晶質の無機物材料($\text{SnO} \cdot \text{SiO}_2$ 等)、が挙げられる。

【0017】正極活物質としては、例えば、層状構造を有し電気化学的にリチウムイオンがインターカレート、ディインターカレートし得る Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1.1$)、 Li_xNiO_2 ($0 < x \leq 1.1$)、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{(1-y)}\text{O}_2$ ($0 < x \leq 1.1$ 、 $0 < y < 1$)、及び $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_4$ ($0 < x \leq 1.5$ 、 $1.66 < y \leq 2$)等のリチウム複合金属酸化物等が挙げられる。

【0018】また、非水系電解液としては、特に限定されないが、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 等の電解質を有機溶媒に溶解した有機電解液を使用することができる。有機電解液中の電解質濃度は $0.1 \sim 2.5 \text{mol/l}$ であることが好ましい。使用される有機溶媒としては、高イオン伝導率を達成するために、高誘電率溶媒(プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド等)と低粘度溶媒(ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン等)との混合溶媒が一般的であるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0019】そして、リチウムイオン二次電池のセパレーターとしては、ポリエチレンおよびポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂製微多孔膜が用いられているが、これらの代わりに前記した本発明におけるセパレーターを用いることができる。前記したように、セパレーターとして機能する絶縁性物質粒子の集合体を形成するために、例えば集電体箔上に正極活物質層を公知の方法で形成して正極を得、正極活物質の表面に絶縁性物質粒子集合体層を一体化して形成することによってセパレータを得ることができる。

【0020】具体的には、絶縁性物質粒子で正極活物質層表面を均一に覆った後、ロールプレスで圧着させたり、絶縁性物質粒子とバインダーとの混合物とを分散媒に分散した分散液を調製し、正極活物質層表面に均一に塗布した後、乾燥させたりする。用いる分散媒としては絶縁性物質粒子を溶解せず、バインダーを溶解し、適度

な温度で加熱することにより溶解するものであれば特に限定されず、例えば、酢酸エチル、エチレングリコールモノエチルエーテル（2-エトキシエタノール）、1-メチル-2-ピロリドン（NMP）、N、N-ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、テトラヒドロフラン（THF）及び水等を用いることができる。また、加熱による分散媒の除去は、絶縁性物質粒子が変形、又は融解しない程度の温度、時間で行えば良く、一般には、50～200℃で5～30分間行う。また、分散液中の固形分（絶縁性物質粒子）濃度は特に限定されないが、40～60重量%の範囲であることが好ましい。

【0021】絶縁性物質粒子として金属酸化物や樹脂の粒子を用いることにより、従来のリチウムイオン二次電池で使用されていたポリエチレン製微多孔膜と比較して極端に安価に作製されるため、電池の価格を低く抑えることができる。この効果は、この実施形態のリチウムイオン二次電池のように、セパレーターの使用面積が特に大きい場合に高いものとなる。さらに本発明のような粒子径分布の絶縁性物質粒子を用いることにより、薄くかつ均一にセパレーターを作製できるため、同一体積での容量向上が大幅に期待できる電池を製造することができる。

【0022】なお、本発明の電池は、巻回型、積層型、多数積層型、九十九折り型などいずれの構造にも対応することができ、特に巻回型の構造のものに好ましく用いられる。以下、本発明の実施形態について、実施例を挙げてさらに説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。

【0023】

【実施例1】まず、リチウムイオン二次電池用の電極として以下のものを用意した。正極としては、 LiCoO_2 を正極活物質、リン片状グラファイトおよびアセチレンブラックをフィラー、フッ素ゴムをバインダーとし、 LiCoO_2 ：リン片状グラファイト：アセチレンブラック：フッ素ゴム＝100：2.5：2.5：1.96の重量比で酢酸エチルとエチルセロソルブの体積比1：3の混合溶媒中で混合してペーストとし、厚さ15μmのアルミニウム箔（集電体箔）上に塗布後乾燥して、プレスをして厚さ87μmの正極活物質層を形成したものを用意した。負極としては、メソフェーズピッチカーボンファイバーグラファイトおよびリン片状グラファイトを負極活物質、カルボキシメチルセルロースを分散剤、ラテックスをバインダーとし、メソフェーズカーボンファイバーグラファイト：リン片状グラファイト：カルボキシメチルセルロース：ラテックス＝90：10：1.4：1.8の重量比で精製水中で混合してペーストとし、厚さ12μmの銅箔（集電体箔）上に塗布後乾燥し、プレスをして厚さ81μmの負極活物質層を形成したものを用意した。

【0024】次に、絶縁性物質粒子としては以下の粒子径分布を持つ Al_2O_3 を用意した。

50%粒子径累積重量での粒子径：0.7μm

90%粒子径累積重量での粒子径：4.0μm

上記の Al_2O_3 粉体とポリフッ化ビニリデン（PVDF）粉体を重量比100：5で粉体状態のまま混合し、それに1-メチル-2-ピロリドン（NMP）を加えてさらに混合し、分散液を得た。この分散液をドクターブレードを用いて前記電極上に塗布後、120℃のオーブン中で15分間乾燥して、電極上に Al_2O_3 粒子集合体層を固定することを試みた。

【0025】その結果、電極上に厚み12μmの Al_2O_3 粒子集合体層を形成できた。この電極を使用して、電解液としてエチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）の体積比1：1の混合溶媒に LiPF_6 を1.0mol/l溶解させたものを使用し、直径17mm、高さ5cmの円筒型リチウムイオン二次電池を試作したところ放電容量840mAhを有し、従来のリチウムイオン二次電池で使用されていた25μm厚みのポリエチレン製微多孔膜を使用したときの放電容量780mAhを上回った。これは、本発明において、セパレーター厚みが薄くなった分、電極活物質をより多く電池缶内に収容できるようになったためである。すなわち、同一体積での電池容量の向上という目的を達成できた。

【0026】

【実施例2】絶縁性物質粒子としては以下の粒子径分布を持つ Al_2O_3 を用意した。

50%粒子径累積重量での粒子径：0.1μm

90%粒子径累積重量での粒子径：1.0μm

実施例1と同様な検討を行ったところ、電極上に厚み12μmの Al_2O_3 粒子集合体層を形成でき、放電容量840mAhのリチウムイオン二次電池が作製できた。すなわち、同一体積での電池容量の向上という目的を達成できた。

【0027】

【実施例3】絶縁性物質粒子としては以下の粒子径分布を持つ Al_2O_3 を用意した。

50%粒子径累積重量での粒子径：3.0μm

90%粒子径累積重量での粒子径：10.0μm

実施例1と同様な検討を行ったところ、電極上に厚み21μmの Al_2O_3 粒子集合体層を形成でき、放電容量795mAhのリチウムイオン二次電池が作製できた。すなわち、同一体積での電池容量の向上という目的を達成できた。

【0028】

【比較例1】絶縁性物質粒子として以下の粒子径分布を持つ Al_2O_3 を用いた以外は、実施例1と同様の方法で実験を行った。

50%粒子径累積重量での粒子径：5.0μm

90%粒子径累積重量での粒子径：15.0 μm
 この結果、均一な厚みの Al_2O_3 粒子集合体層を得るには50 μm 以上の厚みにする必要があり、薄いセパレーターを形成するという目的には不適切であった。

【0029】

【比較例2】絶縁性物質粒子として以下の粒子径分布を持つ Al_2O_3 を用いた以外は、実施例1と同様の方法で実験を行った。

50%粒子径累積重量での粒子径：2.0 μm

90%粒子径累積重量での粒子径：13.0 μm

この結果、均一な厚みの Al_2O_3 粒子集合体層を得るには50 μm 以上の厚みにする必要があり、薄いセパレーターを形成するという目的には不適切であった。

【0030】

【比較例3】絶縁性物質粒子として以下の粒子径分布を持つ Al_2O_3 を用いた以外は、実施例1と同様の方法で

実験を行った。

50%粒子径累積重量での粒子径：0.01 μm

90%粒子径累積重量での粒子径：0.02 μm

この結果、分散液が塗布しづらく、さらに乾燥時にひび割れが生じ、 Al_2O_3 粒子集合体層を形成できなかった。

【0031】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、薄くかつ均一にセパレーターを作製できるため、同一体積での容量向上が大幅に期待できる電池を製造することができる。さらに、従来のリチウムイオン二次電池で使用されていたポリエチレン製微多孔膜と比較して極端に安価に作製されるため、電池の価格を低く抑えることができる。この効果は、リチウムイオン二次電池のように、セパレーターの使用面積が特に大きい場合に高いものとなる。